

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **11-243171**(43)Date of publication of application : **07.09.1999**

(51)Int.Cl.

**H01L 23/48****C22C 9/04****H01L 23/50**(21)Application number : **10-058965**(71)Applicant : **NIPPON MINING & METALS CO LTD**(22)Date of filing : **24.02.1998**(72)Inventor : **TOMIOKA YASUO****(54) LEAD FRAME COPPER ALLOY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve an oxide film with respect to adhesion to a lead frame and to protect a package against cracking or delamination by a method, wherein the ratio of a peak height of CuO at a reflection plane (002) which is detected by X-ray diffraction to that of Cu<sub>2</sub>O at a reflection plane (111) is prescribed.

**SOLUTION:** Cr (0.05 to 0.4%) and Zr (0.03 to 0.25%) which have the effect of separating out in mother phase for improving a copper alloy in strength are contained in a lead frame copper alloy. Furthermore, 0.06 to 2.0% Zn is contained in the copper alloy to have an oxide film improved in adhesion for preventing a soldered joint from separating off due to heat. 0.1 to 1.8% Fe and 0.1 to 0.8% Ti are contained in the copper alloy to enhance it in strength. One or more elements selected from among Ni, Sn, In, Mn, P, and Mg are added to the copper alloy and their contents are determined in total amount to 0.01 to 1.0%. As a result, the peak height ratio CuO (002)/Cu<sub>2</sub>O (111) becomes 0.5 or below, an oxide film is improved in adhesion with respect to plastics or the like, and a package can be protected against cracking or delamination.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The copper alloy for leadframes characterized by the ratio (CuO/Cu<sub>2</sub>O) of the peak height of CuO in the reflector (002) detected in an X diffraction and the height of the peak of Cu<sub>2</sub>O in a reflector (111) being 0.5 or less in the copper alloy for leadframes which has the oxide film which contained 95% of the weight or more of Cu, and was generated by heating in the atmosphere on the front face.

[Claim 2] The copper alloy for leadframes according to claim 1 to which the remainder is characterized by the bird clapper from copper and an unescapable impurity while containing Cr:0.05-0.4%, Zr:0.03-0.25%, and Zn:0.06-2.0% by the weight ratio.

[Claim 3] The copper alloy for leadframes according to claim 1 to which Zn:0.06-2.0 are contained Cr:0.05-0.4% and Zr:0.03-0.25% by the weight ratio, one or more sorts of nickel, Sn, In, Mn, P, Mg, and Si are further contained 0.01 to 1.0% in a total amount, and the remainder is characterized by the bird clapper from copper and an unescapable impurity.

[Claim 4] The copper alloy for leadframes according to claim 1 to which Cr:0.05-0.4%, Zr:0.03-0.25%, Zn:0.06-2.0%, Fe:0.1-1.8%, and Ti:0.1-0.8% are contained by the weight ratio, one or more sorts of nickel, Sn, In, Mn, P, Mg, and Si are further contained 0.01 to 1.0% in a total amount, and the remainder is characterized by the bird clapper from copper and an unescapable impurity.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] By raising the adhesion of the oxide film to plastics etc., this invention relates to the copper alloy for leadframes which can raise the reliability of a semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] If a semiconductor package is seen with closure structure, it will roughly be divided into two. One of them is a ceramic package and another is a plastic package. Among these, a plastic package is a package closed by thermosetting resin, and since it is excellent in economical efficiency and mass-production nature, a present-day semiconductor package is in use [ a plastic package ].

[0003] Although DIP (dual inline package) which is a lead insertion mounting device was in use as structure of a plastic package before, the rate of a surface mount device increases from the demand of improvement in packaging density, and QFP (quad flat package) etc. is in use gradually in SOP (small outline package) and logic by memory. Furthermore, the package of thin shapes, such as TSOP (SHINSU mall outline package) with a thickness of 1mm, and TQFP (sink WADDO flat package) and USOP (ultra small outline package) with a thickness of 0.5mm, has also appeared with the demand of a miniaturization of the latest electronic parts.

[0004] The biggest technical problem about the reliability of these packages is the package crack and the problem of exfoliation which are generated at the time of a surface mount. When the adhesion of a resin and a die pad is low after exfoliation of a package assembles a semiconductor package, it is produced with the thermal stress at the time of next reflow (remelting) processing. The generating mechanism of a package crack is as follows. If moisture evaporates in heating by the next surface mount and the interior of a package has exfoliation in order that a mould resin may absorb moisture from the atmosphere after assembling a semiconductor package, the seal of approval of the water vapor pressure will be carried out to the surface of separation, and it will act as internal pressure. Bulging is produced in a package with this pressure, or a crack is produced, without a resin ceasing in internal pressure. When a crack occurs in the package after a surface mount, in order for moisture and an impurity to invade and to make a chip corrode, the function as a semiconductor is injured. Moreover, it becomes poor [ appearance ] because a package blisters, and goods value is lost. Such a package crack and a problem of exfoliation are remarkable in connection with progress of thin-shape-izing of a package in recent years.

[0005] Here, the adhesion of the oxide film of leadframe material has had big influence on the adhesion of a resin and a die pad. It sets like the erector of a semiconductor, and since the die pad of leadframe material passes through various heating processes, in the front face, the oxide film is generating it. Therefore, since the resin and the die pad will have touched through the oxide film, the adhesion to the leadframe base material of this oxide film determines the adhesion of a resin and a die pad.

[0006] By the way, as a material for leadframes, the Fe-nickel system alloy and copper alloy which make a 42wt%nickel-Fe alloy representation are used. Since ceramics and a coefficient of thermal expansion approximate, the 42wt%-Fe alloy was conventionally used as a material for a ceramics package, and has been used as a high-reliability leadframe material also in a plastic package. However, a Fe-nickel system alloy has the fault that conductivity is low compared with a copper alloy, and is disadvantageous for correspondence to the formation of high temperature diffusion which is a demand in a package in recent years, or improvement in the speed of signal transduction. This point and the copper alloy with high conductivity are advantageous in heat leakage or high-speed signal transduction, and the design of a more highly efficient package of them is attained.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since a copper alloy is inferior compared with a Fe-nickel system alloy in the above-mentioned oxide-film adhesion, it tends to produce exfoliation between a resin, and a lead and a die pad, therefore a package crack and the problem of exfoliation tended to generate it. For this reason, it waited for the copper alloy which improved the oxide-film adhesion for manufacturing a reliable package.

[0008] Moreover, the following performances are required of leadframe material in addition to the above. First, it is necessary to make leadframe material thin from the demand of thin-shape-izing of a package, consequently thin material of board thickness in recently, such as 0.15mm and 0.125mm, is in use. Such thin-shape-izing of a leadframe and narrow-ization of a lead reduce the whole frame and the rigidity of a lead, and cause deformation of the inner lead which comes out assembly in process, and deformation of the outer lead at the time of device mounting. In order to prevent such a trouble, higher intensity

is also required from the leadframe material to be used. Furthermore, it has the outstanding etching nature and outstanding press-working-of-sheet-metal nature required at the time of the pattern formation of a leadframe, and various properties -- the reliability of the soldered joint section in mounting is still higher -- are required. this invention was made in order to cope with the above-mentioned package crack and the problem of exfoliation, it improves the adhesion of an oxide film, and aims at moreover offering the copper alloy for leadframes which can raise intensity, and etching nature and conductivity.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Although the oxide which heats and generates a copper alloy is mainly Cu<sub>2</sub>O and this is generally thermodynamically the most stable, CuO is also generated simultaneously. To the crystal structure of Cu<sub>2</sub>O being the SEKIDOU ore type of a tesseral system, the crystal structure of CuO is a rock salt type structure to which monoclinic system was distorted, and completely differs from Cu<sub>2</sub>O. According to examination of this invention person, when CuO generated in the Cu<sub>2</sub>O coat, it turns out that internal stress occurs in a Cu<sub>2</sub>O coat, exfoliation is produced in an interface with a base material since the ductility of Cu<sub>2</sub>O is scarce, consequently the adhesion of an oxide film falls. this invention person acquired the knowledge that what is necessary was just to make small the rate which CuO generates from this for improvement in the adhesion of an oxide film.

[0010] The copper alloy for leadframes of this invention is what analyzed the permissible dose of CuO in an oxide film quantitatively, and was made based on the above-mentioned knowledge. In the copper alloy for leadframes which has the oxide film which contained 95% of the weight or more of Cu, and was generated by heating in the atmosphere on the front face It is characterized by the ratio (CuO/Cu<sub>2</sub>O) of the peak height of CuO in the reflector (002) detected in an X diffraction and the height of the peak of Cu<sub>2</sub>O in a reflector (111) being 0.5 or less. Here, the reflector was set to (002) and (111) with Miller indices, respectively because a reflective peak appeared most greatly in the field. Hereafter, the form of more suitable operation of this invention is explained. In addition, in the following explanation, "%" shall say "weight %."

[0011]

[Embodiments of the Invention] It is desirable to make it the component composition which the remainder becomes from copper and an unescapable impurity while the copper alloy for leadframes of this invention contains Cr:0.05-0.4%, Zr:0.03-0.25%, and Zn:0.06-2.0%. The reason of numerical limitation of the above-mentioned alloying element is explained below.

[0012] Although CrCr has the operation which it deposits [ operation ] in a host phase and raises intensity by carrying out aging of the alloy after solution treatment, at less than 0.05%, the effect of a request according [ the content ] to this operation is not acquired, but on the other hand, if it is made to contain exceeding 0.4%, big and rough Cr will remain in a host phase, and will cause the fall of etching nature. Therefore, Cr content was determined as 0.05 - 0.4%.

[0013] It is the element added since there is an operation which Cu and a compound are formed [ operation ] in ZrZr after solution treatment and by the aging treatment, and it deposits [ operation ] in a host phase, and raises intensity. At less than 0.03%, the effect of a request according [ the content ] to the operation was not acquired, but on the other hand, since big and rough un-dissolving [ Zr ] came to contain and the fall of etching nature was caused after solution treatment when Zr was made to contain exceeding 0.25%, Zr content determined it as 0.03 - 0.25%.

[0014] Although there is work which generating of CuO at the time of high temperature oxidation is suppressed [ work ], and raises oxide-film adhesion when Zn is added in the copper alloy of Zn \*\*, and also it is the component added since there is an operation which prevents the soldered joint section exfoliating with working heat At less than 0.06%, the effect of a request according [ the content ] to these operations was not acquired, but on the other hand, when Zn was made to contain exceeding 2.0%, the decline in conductivity determined Zn content as 0.06 - 2.0% from the bird clapper remarkably.

[0015] Moreover, to the above-mentioned copper alloy for leadframes, it is still more desirable to make one or more sorts of nickel, Sn, In, Mn, P, Mg, and Si contain 0.01 to 1.0% in a total amount. The reason is as follows. That is, since each of nickel, Sn, In, Mn, P, Mg, and Si has the operation which raises intensity mainly by solid solution strengthening, although one sort or two sorts or more of addition is made as occasion demands, the effect of a request according that the content is less than 0.01% in a total amount to the aforementioned operation is not acquired, but when exceeding 1.0% in a total amount by one side, conductivity is degraded remarkably, and productivity and etching nature also fall. For this reason, the content of nickel, Sn, In, Mn, P, Mg, and Si by which independent addition or two or more sorts of compound addition are made determined it as 0.01 - 1.0% in the total amount.

[0016] Moreover, if the above-mentioned copper alloy for leadframes is made to contain Fe:0.1-1.8% and Ti:0.1-0.8%, it is still more suitable for it. The reason is as follows. That is, although Ti and Fe are added if needed since it has the operation which forms the intermetallic compound of Ti and Fe into a host phase, and raises alloy intensity further as the result when the aging treatment of the alloy is carried out, at less than 0.1%, the intensity of a request according [ these contents ] to the above-mentioned operation is not obtained, respectively. On the other hand, when Ti content exceeds 0.8% or Fe content exceeds 1.8%, the big and rough inclusion which makes Ti and Fe a principal component remains, and etching nature is checked remarkably. In addition, the "leadframe" said by this invention is what named generically the lead and die pad in a semiconductor device, and it is not limited to either.

[0017]

[Example] Hereafter, a concrete example explains this invention to a detail further. First, electrolytic copper or the oxygen free copper was used as the main raw material, and a copper chromium hardener, a copper zirconium hardener, zinc, titanium, nickel, tin, an indium, manganese, magnesium, mild steel, silicon, and the copper Lynn hardener were made into the auxiliary material, and the copper alloy of the various component composition shown in Table 1 with a RF fusion furnace was [ inside

of vacuum, or Ar atmosphere ] under dissolution, and it ingoted, and cast to the ingot with a thickness of 30mm. Next, it carried out to each of these ingots in order of hot working and solution treatment, the 1st cold rolling, an aging treatment, surface polish, the last cold rolling, and stress relief tempering, and considered as the board with a thickness of 0.15mm. [0018] The evaluation method is described below. In order to investigate composition and adhesion of an oxide film, after cutting down the 20x50mm test piece from each plate and performing dilute-sulfuric-acid pickling processing 10% with acetone degreasing, it heated for 5 minutes at the predetermined temperature in the atmosphere, and the oxide film was generated on the front face of each test piece. It heated in composition investigation of an oxide film at 400 degrees C for 5 minutes, and X diffraction equipment analyzed the sample which ground the oxide film which separated from material to it, and it was asked for the ratio (CuO/Cu<sub>2</sub>O) of the peak height of CuO (002) and Cu<sub>2</sub>O (111). And 14 test pieces whose ratios (CuO/Cu<sub>2</sub>O) of a peak height are 0.5 or less were made into examples 1-14, four test pieces with which a ratio exceeds 0.5 were made into the examples 1-4 of comparison, and many following properties were evaluated.

[0019] First, evaluation of the adhesion of an oxide film was performed by sticking a commercial tape (the Sumitomo 3M make, #851), and tearing off on the test piece front face which heated for 5 minutes at various temperature by the above-mentioned method, and the oxide film generated. In this case, it raised 10 degrees C of heating temperature at a time gradually, and asked for heating temperature when an oxide film separates for the first time and adheres to a tape, and O and the case of 340 degrees C or less were made into x for the case where this heating temperature is 350 degrees C or more. Next, evaluation of many properties of the following which is a property required as leadframe material was also performed. [0020] First, tensile strength was measured with the tension test and conductivity was evaluated by measuring conductivity. Etching nature was evaluated by measuring the size of the greatest inclusion obtained by scanning-electron-microscope observation of a wall surface, after \*\*\*\*\*ing a sample by ferric chloride. In this case, O and the case of 5 micrometers or more were made into x for the case where the size of inclusion is less than 5 micrometers.

[0021] A result is shown in Table 1. as shown in Table 1, the temperature to which an oxide film all exfoliates in the examples 1-14 of this invention is 370 degrees C or more, and is alike and high as compared with the examples 1-4 of comparison. In addition to good oxide-film adhesion, tensile strength, conductivity, and etching nature are also good, and especially, since Ti and Fe are contained in the desirable range in the examples 9-13, intensity extracts a group, and it excels especially in the examples 1-14 which contain various alloying elements in the desirable range. However, in the example 14, since Cr, Zr, and Ti are not contained, intensity has not improved so much. Moreover, in the example 3 of comparison, since there are many contents of Zr, etching nature is inferior.

[0022]

[Table 1]

	No.	化 学 成 分 (重 量 %)												CuO/ Cu <sub>2</sub> O比	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	導電率 ( $\mu$ LACS)	酸化膜 剝離温度	エッチン グ性	
		Cr	Zr	Zn	Ti	Fe	Sn	Ni	Si	Mg	P	In	Mn						Cu及び 不純物
本 実 施 例	1	0.21	0.04	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残	0.18	590	84	○	○
	2	0.30	0.10	0.55	-	-	0.21	-	-	-	-	-	-	残	0.42	620	76	○	○
	3	0.19	0.15	0.27	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	残	0.21	580	75	○	○
	4	0.17	0.08	0.24	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	残	0.16	600	77	○	○
	5	0.21	0.07	0.25	-	-	-	-	-	0.27	-	-	-	残	0.31	580	80	○	○
	6	0.32	0.13	0.27	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	残	0.38	600	76	○	○
	7	0.30	0.20	0.19	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	残	0.21	610	80	○	○
	8	0.26	0.18	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	0.14	残	0.36	620	79	○	○
	9	0.20	0.14	0.83	0.35	0.58	-	-	-	-	-	-	-	残	0.19	670	73	○	○
	10	0.24	0.10	0.79	0.29	0.39	0.11	-	-	-	-	-	-	残	0.41	720	71	○	○
	11	0.23	0.20	0.27	0.41	0.74	-	-	-	0.15	-	-	-	残	0.38	700	71	○	○
	12	0.22	0.17	0.35	0.47	1.01	-	-	-	-	0.03	-	-	残	0.22	690	73	○	○
	13	0.28	0.08	1.03	0.30	0.91	-	-	-	-	-	-	0.12	残	0.15	710	75	○	○
	14	-	-	0.19	-	2.26	-	-	-	-	0.02	-	-	残	0.42	560	62	○	○
比 較 例	1	0.27	0.06	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残	0.53	580	80	×	○
	2	0.17	0.12	-	0.39	0.54	-	-	-	-	0.03	-	-	残	0.67	680	73	×	○
	3	0.24	0.29	0.25	0.44	0.67	-	0.06	-	-	-	-	-	残	0.66	700	72	×	×
	4	-	-	-	-	2.33	-	-	-	-	0.02	-	-	残	0.69	550	64	×	○

[0023]

[Effect of the Invention] Since the adhesion of an oxide skin can be raised according to the copper alloy for leadframes of this invention as explained above, it becomes possible to raise the reliability over a package crack or the problem of exfoliation. Furthermore, intensity and etching nature can be raised by containing Cr of a suitable amount, Zr, etc.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11243171 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 09 . 99**

(51) Int. Cl.

**H01L 23/48**  
**C22C 9/04**  
**H01L 23/50**

(21) Application number: **10058965**

(22) Date of filing: **24 . 02 . 98**

(71) Applicant: **NIPPON MINING & METALS CO LTD**

(72) Inventor: **TOMIOKA YASUO**

(54) **LEAD FRAME COPPER ALLOY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an oxide film with respect to adhesion to a lead frame and to protect a package against cracking or delamination by a method, wherein the ratio of a peak height of CuO at a reflection plane (002) which is detected by X-ray diffraction to that of Cu<sub>2</sub>O at a reflection plane (111) is prescribed.

SOLUTION: Cr (0.05 to 0.4%) and Zr (0.03 to 0.25%) which have the effect of separating out in mother phase for improving a copper alloy in strength are contained in a lead frame copper alloy. Furthermore, 0.06 to 2.0%

Zn is contained in the copper alloy to have an oxide film improved in adhesion for preventing a soldered joint from separating off due to heat. 0.1 to 1.8% Fe and 0.1 to 0.8% Ti are contained in the copper alloy to enhance it in strength. One or more elements selected from among Ni, Sn, In, Mn, P, and Mg are added to the copper alloy and their contents are determined in total amount to 0.01 to 1.0%. As a result, the peak height ratio CuO (002)/Cu<sub>2</sub>O (111) becomes 0.5 or below, an oxide film is improved in adhesion with respect to plastics or the like, and a package can be protected against cracking or delamination.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-243171

(43)公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 23/48

H 0 1 L 23/48

V

C 2 2 C 9/04

C 2 2 C 9/04

H 0 1 L 23/50

H 0 1 L 23/50

V

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平10-58965

(22)出願日

平成10年(1998) 2月24日

(71)出願人

397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者

富岡 靖夫

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地 日鉱金

属株式会社倉見工場内

(74)代理人

弁理士 末成 幹生

(54)【発明の名称】 リードフレーム用銅合金

(57)【要約】

【課題】 酸化皮膜の密着性を向上することによりパッケージクラックや剥離の問題を解決するとともに、強度、エッチング性および導電率を高めることができるリードフレーム用銅合金を提供する。

【解決手段】 95重量%以上のCuを含有し、かつ表面に大気中での加熱で生成した酸化皮膜を有するリードフレーム用銅合金である。X線回折にて検出される反射面(002)でのCuOのピーク高さと、反射面(111)でのCu<sub>2</sub>Oのピークの高さの比(CuO/Cu<sub>2</sub>O)を0.5以下とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 95重量%以上のCuを含有し、かつ表面に大気中での加熱で生成した酸化皮膜を有するリードフレーム用銅合金において、X線回折にて検出される反射面(002)でのCuOのピーク高さと、反射面(111)でのCu<sub>2</sub>Oのピークの高さの比(CuO/Cu<sub>2</sub>O)が0.5以下であることを特徴とするリードフレーム用銅合金。

【請求項2】 重量比でCr:0.05~0.4%、Zr:0.03~0.25%、Zn:0.06~2.0%を含有するとともに残部が銅及び不可避不純物からなることを特徴とする請求項1に記載のリードフレーム用銅合金。

【請求項3】 重量比でCr:0.05~0.4%、Zr:0.03~0.25%、Zn:0.06~2.0%を含有し、さらに、Ni、Sn、In、Mn、P、MgおよびSiの1種以上を総量で0.01~1.0%含有し、残部が銅及び不可避不純物からなることを特徴とする請求項1に記載のリードフレーム用銅合金。

【請求項4】 重量比でCr:0.05~0.4%、Zr:0.03~0.25%、Zn:0.06~2.0%、Fe:0.1~1.8%、Ti:0.1~0.8%を含有し、さらに、Ni、Sn、In、Mn、P、MgおよびSiの1種以上を総量で0.01~1.0%含有し、残部が銅及び不可避不純物からなることを特徴とする請求項1に記載のリードフレーム用銅合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラスチック等に対する酸化皮膜の密着性を高めることにより、半導体の信頼性を高めることができるリードフレーム用銅合金に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体パッケージを封止構造で見ると大きく二つに分けられる。その一つは、セラミックパッケージであり、もう一つはプラスチックパッケージである。このうち、プラスチックパッケージは熱硬化性樹脂によって封止するパッケージであり、経済性と量産性に優れることから、現代の半導体パッケージの主流となっている。

【0003】プラスチックパッケージの構造としては、以前はリード挿入実装デバイスであるDIP(デュアルインラインパッケージ)が主流であったが、実装密度の向上の要求から表面実装デバイスの割合が増え、メモリーではSOP(スモールアウトラインパッケージ)、ロジックではQFP(クワッドフラットパッケージ)等が次第に主流となっている。さらに、最近の電子部品の小型化の要求に伴って厚さ1mmのTSOP(シンスモールアウトラインパッケージ)やTQFP(シンクワッドフラットパッケージ)、厚さ0.5mmのUSOP(ウ

ルトラスモールアウトラインパッケージ)といった薄型のパッケージも登場している。

【0004】これらのパッケージの信頼性に関する最大の課題は、表面実装時に発生するパッケージクラックや剥離の問題である。パッケージの剥離は、半導体パッケージを組み立てた後、樹脂とダイパッドの密着性が低い場合、後のリフロー(再溶融)処理時の熱応力によって生じる。パッケージクラックの発生メカニズムは以下の通りである。半導体パッケージを組み立てた後、モールド樹脂が大気より吸湿するため、後の表面実装での加熱において水分が気化し、パッケージ内部に剥離があると、剥離面に水蒸気圧が印可されて内圧として作用する。この圧力によりパッケージに膨れを生じたり、樹脂が内圧に絶えられずにクラックを生じたりする。表面実装後のパッケージにクラックが発生すると、水分や不純物が侵入してチップを腐食させるため、半導体としての機能を害する。また、パッケージが膨れることで外観不良となり、商品価値が失われる。このようなパッケージクラックや剥離の問題は、近年のパッケージの薄型化の進展に伴って顕著となっている。

【0005】ここで、樹脂とダイパッドの密着性に大きな影響を及ぼしているのがリードフレーム材の酸化皮膜の密着性である。半導体の組立工程においてリードフレーム材のダイパッドは種々の加熱工程を経るため、その表面には酸化皮膜が生成している。したがって、樹脂とダイパッドは酸化皮膜を介して接していることになるため、この酸化皮膜のリードフレーム母材への密着性が樹脂とダイパッドの密着性を決定する。

【0006】ところで、リードフレーム用の素材としては、42wt%Ni-Fe合金を代表とするFe-Ni系合金と銅合金が用いられている。42wt%-Fe合金は、セラミクスと熱膨張係数が近似するため、セラミクスパッケージ用素材として従来より用いられ、プラスチックパッケージにおいても高信頼性リードフレーム素材として用いられてきた。しかしながら、Fe-Ni系合金は銅合金に比べて導電率が低いという欠点があり、近年のパッケージへの要求である高熱放散化や信号伝達の高速化への対応には不利である。この点、高い導電性をもつ銅合金は熱放散や高速の信号伝達において有利であり、より高性能なパッケージの設計が可能となる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、銅合金は前述の酸化皮膜密着性においてFe-Ni系合金に比べると劣るため樹脂とリードやダイパッドの間に剥離を生じやすく、そのためパッケージクラックや剥離といった問題が発生しやすかった。このために信頼性の高いパッケージを製造するための酸化皮膜密着性を向上した銅合金が待たれていた。

【0008】また、上記以外にリードフレーム材には次のような性能が要求される。まず、パッケージの薄型化



の要求からは、リードフレーム材を薄くする必要があり、その結果、板厚は最近では0.15mm、0.125mmといった薄い材料が主流となっている。このようなリードフレームの薄型化、リードの狭小化はフレーム全体やリードの剛性を低下させ、アセンブリ工程中でのインナーリードの変形、デバイス実装時の OUTER リードの変形を引き起こす。このようなトラブルを防止するためには使用するリードフレーム材に対し、より高い強度も要求される。さらに、リードフレームのパターン形成時に必要な優れたエッチング性及びプレス加工性を有し、更に実装における半田接合部の信頼性が高いこと等多種多様な特性が要求される。本発明は、上記のパッケージクラックや剥離の問題に対処するためになされたもので、酸化皮膜の密着性を向上し、しかも、強度やエッチング性並びに導電率を高めることができるリードフレーム用銅合金を提供することを目的としている。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】一般に、銅合金を加熱して生成する酸化物は主として $\text{Cu}_2\text{O}$ であり、これは熱力学的に最も安定であるが、同時に $\text{CuO}$ も生成する。 $\text{Cu}_2\text{O}$ の結晶構造は等軸晶系のセキドウ鉱型であるのに対して、 $\text{CuO}$ の結晶構造は単斜晶系のゆがんだ岩塩型構造であり、 $\text{Cu}_2\text{O}$ とは全く異なる。本発明者の検討によれば、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 皮膜中に $\text{CuO}$ が生成すると、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 皮膜内に内部応力が発生し、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の延性が乏しいために母材との界面で剥離を生じ、その結果、酸化皮膜の密着性が低下することが判った。このことから、本発明者は、酸化皮膜の密着性の向上のためには、 $\text{CuO}$ の発生する割合を小さくすればよいという知見を得た。

【0010】本発明のリードフレーム用銅合金は、上記知見に基づき酸化皮膜における $\text{CuO}$ の許容量を定量的に解析してなされたもので、95重量%以上の $\text{Cu}$ を含有し、かつ表面に大気中での加熱で生成した酸化皮膜を有するリードフレーム用銅合金において、X線回折にて検出される反射面(002)での $\text{CuO}$ のピーク高さと、反射面(111)での $\text{Cu}_2\text{O}$ のピークの高さの比( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ )が0.5以下であることを特徴としている。ここで、反射面をそれぞれミラー指数で(002)と(111)としたのは、その面で反射のピークが最も大きく現れるからである。以下、本発明のより好適な実施の形態について説明する。なお、以下の説明において「%」は「重量%」を言うものとする。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明のリードフレーム用銅合金は、 $\text{Cr}$ :0.05~0.4%、 $\text{Zr}$ :0.03~0.25%、 $\text{Zn}$ :0.06~2.0%を含有するとともに残部が銅及び不可避不純物からなる成分組成にすることが望ましい。上記添加元素の数値限定の理由を以下に説明する。

#### 【0012】Cr

$\text{Cr}$ には、合金を溶体化処理後、時効させることにより母相中に析出して強度を向上させる作用があるが、その含有量が0.05%未満ではこの作用による所望の効果が得られず、一方、0.4%を超えて含有させると、粗大な $\text{Cr}$ が母相中に残留し、エッチング性の低下を招く。よって、 $\text{Cr}$ 含有量を0.05~0.4%と定めた。

#### 【0013】Zr

$\text{Zr}$ には、溶体化処理後、時効処理により $\text{Cu}$ と化合物を形成して母相中に析出し強度を向上させる作用があるために添加される元素である。その含有量が0.03%未満では、その作用による所望の効果が得られず、一方、0.25%を超えて $\text{Zr}$ を含有させると、溶体化処理後に粗大な未固溶 $\text{Zr}$ が含有するようになってエッチング性の低下を招くことから、 $\text{Zr}$ 含有量は0.03~0.25%と定めた。

#### 【0014】Zn

この銅合金において $\text{Zn}$ を添加すると、高温酸化時の $\text{CuO}$ の発生を抑制して酸化皮膜密着性を向上させる働きがある他、半田接合部が動作中の熱により剥離することを防ぐ作用があるために添加される成分であるが、その含有量が0.06%未満ではこれらの作用による所望の効果が得られず、一方、2.0%を超えて $\text{Zn}$ を含有させると導電率の低下が著しくなることから、 $\text{Zn}$ 含有量を0.06~2.0%と定めた。

【0015】また、上記リードフレーム用銅合金には、さらに、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mg}$ および $\text{Si}$ の1種以上を総量で0.01~1.0%含有させることが望ましい。その理由は以下のとおりである。すなわち、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mg}$ 及び $\text{Si}$ は、いずれも主として固溶強化により強度を向上させる作用を有するため、必要により1種または2種以上の添加がなされるが、その含有量が総量で0.01%未満であると前記作用による所望の効果が得られず、一方で総量で1.0%を超える場合には導電性を著しく劣化させ、生産性及びエッチング性も低下する。このため、単独添加あるいは2種以上の複合添加がなされる $\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mg}$ 及び $\text{Si}$ の含有量は総量で0.01~1.0%と定めた。

【0016】また、上記リードフレーム用銅合金には、さらに、 $\text{Fe}$ :0.1~1.8%、 $\text{Ti}$ :0.1~0.8%を含有させると好適である。その理由は以下のとおりである。すなわち、 $\text{Ti}$ 及び $\text{Fe}$ は合金を時効処理したときに母相中に $\text{Ti}$ と $\text{Fe}$ の金属間化合物を形成し、その結果として合金強度をさらに向上させる作用を有するために必要に応じて添加されるが、これらの含有量がそれぞれ0.1%未満では上記作用による所望の強度が得られない。一方、 $\text{Ti}$ 含有量が0.8%を超えたり、 $\text{Fe}$ 含有量が1.8%を超える場合には、 $\text{Ti}$ と $\text{Fe}$ を主成分とする粗大な介在物が残存し、エッチング性を著し

く阻害する。なお、本発明で言う「リードフレーム」とは、半導体デバイスにおけるリードとダイパッドを総称したもので、いずれか一方に限定されることはない。

【0017】

【実施例】以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。まず、電気銅あるいは無酸素銅を主原料とし、銅クロム母合金、銅ジルコニウム母合金、亜鉛、チタン、ニッケル、錫、インジウム、マンガン、マグネシウム、軟鋼、シリコン、銅リン母合金を副原料とし、高周波溶解炉にて表1に示す各種成分組成の銅合金を真空中またはAr雰囲気溶解中で溶製し、厚さ30mmのインゴットに鑄造した。次に、これらの各インゴットに対して熱間加工及び溶体化処理、1回目の冷間圧延、時効処理、表面研磨、最終の冷間圧延、歪取焼鈍の順に行い、厚さ0.15mmの板とした。

【0018】以下に評価方法を述べる。酸化皮膜の組成および密着性を調査するため、各板材から20×50mmの試験片を切り出し、アセトン脱脂と10%希硫酸酸洗処理を行った後、大気中所定温度で5分間加熱し、各試験片の表面に酸化皮膜を生成した。酸化皮膜の組成調査には、400℃で5分加熱し、材料から剥がれた酸化皮膜を粉碎したサンプルをX線回折装置により分析し、CuO(002)とCu<sub>2</sub>O(111)のピーク高さの比(CuO/Cu<sub>2</sub>O)を求めた。そして、ピーク高さの比(CuO/Cu<sub>2</sub>O)が0.5以下である14つの試験片を実施例1～14とし、比が0.5を上回る4つの試験片を比較例1～4とし、以下の諸特性の評価を行った。

【0019】まず、酸化皮膜の密着性の評価は、上記方法により各種温度で5分間加熱して酸化皮膜の生成した\*30

\*試験片表面に市販のテープ(住友スリーエム社製、#851)を貼り付け、引き剥がすことにより行った。この場合において、加熱温度を10℃ずつ徐々に上げてゆき、酸化皮膜が初めて剥がれてテープに付着したときの加熱温度を求め、この加熱温度が350℃以上の場合を○、340℃以下の場合を×とした。次に、リードフレーム材として必要な特性である以下の諸特性の評価も行った。

【0020】まず、引張強さは引張試験により測定し、導電性は導電率を測定することにより評価した。エッチング性は、試料を塩化第2鉄でエッチングした後、壁面の走査電子顕微鏡観察によって得られる最大の介在物のサイズを測定することにより評価した。この場合、介在物のサイズが5μm未満の場合を○、5μm以上の場合を×とした。

【0021】表1に結果を示す。表1から判るように、本発明の実施例1～14では、いずれも酸化皮膜が剥離する温度が370℃以上であり、比較例1～4と比較すると格段に高い。特に、各種添加元素を好ましい範囲で含有する実施例1～14では、良好な酸化皮膜密着性に加えて、引張強さ、導電率およびエッチング性も良好であり、中でも実施例9～13では、TiとFeを好ましい範囲で含有しているため、強度が群を抜いて優れている。ただし、実施例14では、Cr、Zr、Tiを含有していないため、強度がさほど向上されていない。また、比較例3では、Zrの含有量が多いためにエッチング性が劣っている。

【0022】

【表1】

	No.	化 学 成 分 (重 量 %)												Cu及び不純物	CuO/Cu <sub>2</sub> O比	引張強さ(N/mm <sup>2</sup> )	導電率(×10 <sup>3</sup> ACS)	酸化皮膜剥離温度	エッチング性
		Cr	Zr	Zn	Ti	Fe	Sn	Ni	Si	Mg	P	In	Mn						
本 実 施 例	1	0.21	0.04	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残	0.18	590	84	○	○
	2	0.30	0.10	0.55	-	-	0.21	-	-	-	-	-	-	残	0.42	620	76	○	○
	3	0.19	0.15	0.27	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	残	0.21	580	75	○	○
	4	0.17	0.08	0.24	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	残	0.16	600	77	○	○
	5	0.21	0.07	0.25	-	-	-	-	-	0.27	-	-	-	残	0.31	580	80	○	○
	6	0.32	0.13	0.27	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	残	0.38	600	76	○	○
	7	0.30	0.20	0.19	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	残	0.21	610	80	○	○
	8	0.26	0.18	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	0.14	残	0.36	620	79	○	○
	9	0.20	0.14	0.83	0.35	0.58	-	-	-	-	-	-	-	残	0.19	670	79	○	○
	10	0.24	0.10	0.79	0.29	0.39	0.11	-	-	-	-	-	-	残	0.41	720	71	○	○
	11	0.23	0.20	0.27	0.41	0.74	-	-	-	0.15	-	-	-	残	0.38	700	71	○	○
	12	0.22	0.17	0.35	0.47	1.01	-	-	-	-	0.03	-	-	残	0.22	690	73	○	○
	13	0.28	0.08	1.03	0.30	0.91	-	-	-	-	-	-	0.12	残	0.15	710	75	○	○
	14	-	-	0.19	-	2.26	-	-	-	-	0.02	-	-	残	0.42	560	62	○	○
比 較 例	1	0.27	0.08	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残	0.53	580	80	×	○
	2	0.17	0.12	-	0.39	0.54	-	-	-	-	0.03	-	-	残	0.67	680	73	×	○
	3	0.24	0.28	0.25	0.44	0.67	-	0.06	-	-	-	-	-	残	0.66	700	72	×	×
	4	-	-	-	-	2.33	-	-	-	-	0.02	-	-	残	0.69	550	64	×	○

【0023】

50 【発明の効果】以上説明したように、本発明のリードフ

レーム用銅合金によれば、酸化被膜の密着性を高めることができるので、パッケージクラックや剥離の問題に対する信頼性を高めることが可能となる。さらに、適切な

量のCr、Zr等を含有することにより、強度やエッチング性を向上させることができる。